

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08L 77/00</b></p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/61527</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. Dezember 1999 (02.12.99)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/03303</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>14. Mai 1999 (14.05.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 23 609.3 27. Mai 1998 (27.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG E.V. DRESDEN [DE/DE]; Hohe Strasse 6, D-01069 Dresden (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LEHMANN, Dieter [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, D-01640 Coswig (DE).</p> <p>(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; Postfach 27 01 75, D-01172 Dresden (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(54) Title: COMPOUNDS MADE OF POLYAMIDE AND PERFLUOROALKYL SUBSTANCE(S) AND MIXTURES OF THESE COMPOUNDS WITH ADDITIONAL POLYMER SUBSTANCES, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: COMPOUNDS AUS POLYAMID- UND PERFLUORALKYLSUBSTANZ(EN) UND MISCHUNGEN DIESER COMPOUNDS MIT WEITEREN POLYMERSUBSTANZEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to compounds which, for example, can be used as a compact substance and which are comprised of polyamide substance(s) and perfluoroalkyl substance(s), and to mixtures of these compounds with additional polymer substance(s). The invention also relates to a method for producing such compounds in which aliphatic and/or partially aromatic homopolyamides and/or copolyamides and/or polyester amides and/or polyether amides and/or polyester ether amides and/or polyimide amides and/or polyamide amines and/or mixtures of these polyamide compound(s) with additional polymers and modified perfluoroalkyl substance(s) are compounded in a single step or multistep and are reactively converted during or afterwards. The aim of the invention is to improve the homogenization of perfluoroalkyl substances in polyamide melted masses.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Compounds, die beispielsweise als Kompaktsubstanz eingesetzt werden können, bestehend aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) sowie Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanz(en). Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung solcher Compounds beschrieben, bei dem aliphatische und/oder teilaromatische Homo- und/oder Copolyamide und/oder Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyesteretheramide und/oder Polyimidamide und/oder Polyamidamine und/oder Gemische dieser Polyamidverbindung(en) mit weiteren Polymeren und modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) ein- oder mehrstufig compandierte und dabei oder anschließend reaktiv umgesetzt werden. Die Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung der Homogenisierung von Perfluoralkylsubstanzen in Polyamidschmelzen.</p>	

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Eesti			SG	Singapur		

Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie, des Maschinenbaus und der Werkstofftechnik und betrifft Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanzen, die beispielsweise als Kompaktsubstanz, als Oberflächenmodifizierungskomponente, als Blendkomponente, als Zusatzstoff oder als Additiv in Gleitlagermaterialien, in Gleitfilmen, in Gleitfolien, in Gleitlacken, in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien, in Formteilen, in textilen Faden-, Vlies- und/oder anderen textilen Flächengebilden, in Membranmaterialien, als Lackadditiv oder als Lacksubstanz eingesetzt werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.

„Bei der Suche nach geeigneten Polymermaterialien für den Kernreaktorbau wurde festgestellt, daß PTFE – im Gegensatz zu seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität – außerordentlich strahlenempfindlich ist. Es wird sowohl unter internen Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff schon bei geringer Energiedosis abgebaut, bereits bei 0,2 bis 0,3 kGy spröde und bei < 100 kGy bröckelig. ...

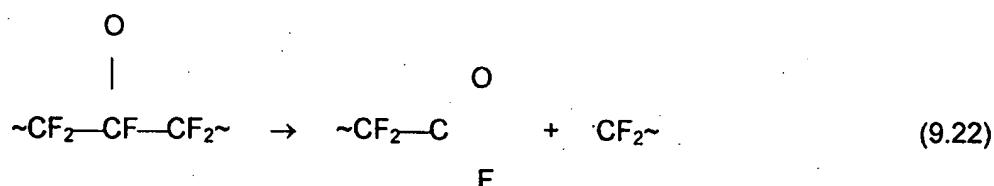
Ab etwa 360°C wird der rein strahlenchemische Abbau merklich von einem thermischen Überlagert. ...

Wegen des stochastischen Verlaufs des strahlenchemischen Abbaus entstehen Reaktionsprodukte mit einem breiten Kettenlängenspektrum. ...

Bei Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff werden aus den zunächst entstehenden Perfluoralkylradikalen Peroxy- und Alkoxyradikale gebildet...

Über die Zwischenstufe der Bildung des Alkoxyradikals wird das endständige Perfluoralkyliradikal unter Kettenverkürzung und Bildung von Carbonyldifluorid schrittweise abgebaut...

Dagegen entstehen aus den seitenständigen Alkoxyradikalen Perfluoralkansäurefluoride und endständige Perfluoralkylradikale ...



... In sehr geringen Mengen werden auch perfluorierte Disäuren gebildet, da an einer Perfluorcarbonkette auch zwei seitenständige Radikalzentren entstehen können... Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiadhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wässrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren lässt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomiert, aufschwimmt oder sich absetzt.

Durch die Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Energiedosis von etwa 100 kGy wird aus den faserig-filzigen Polymerisaten infolge partiellen Abbaus der Polymerketten ein rieselfähiges Feinpulver erhalten. Dieses Pulver enthält noch lockere Agglomerate, die leicht zu Primärteilchen mit  $< 5 \mu\text{m}$  Partikeldurchmesser zerteilt werden können. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Reaktanten werden funktionelle Gruppen in das Polymere eingebaut. Erfolgt die Bestrahlung in Luft, so werden nach

Gl. (9.22) (und anschließender Hydrolyse der -COF-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit) Carboxylgruppen erhalten. Wird vor der Bestrahlung  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zugemischt, dann sind S-haltige Gruppen zu erzielen. Diese funktionellen Gruppen mindern die Hydrophobie und Organophobie des PTFE so wesentlich, daß die gewonnenen Feinpulver gut mit anderen Medien homogenisiert werden können. Die positiven Eigenschaften des PTFE, wie die exzellenten Gleit-, Trenn- und Trockenschmiereigenschaften sowie die hohe chemische und thermische Stabilität, bleiben erhalten. Carboxyl- und Sulfogruppen, an die perfluorierte Kette gebunden, besitzen ebenfalls hohe chemische Inertheit....

Wegen der Unlöslichkeit des PTFE und seiner Abbauprodukte (mit Ausnahme der sehr niedermolekularen Produkte) können die üblichen Methoden der Molmassenbestimmung nicht angewandt werden. Die Molmassenbestimmung muß auf indirektem Wege erfolgen.“ [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]

Nachteilig wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus. Durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkalialkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung zu erreichen. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten - so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse et al. DD-PS 146 716 (1979)]. Beim Lösen der Matrixkomponente ist das PTFE-Feinpulver eliminierbar bzw. wird zurückerhalten.

Obwohl in den Einsatzgebieten von PTFE-Feinpulver eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht wird, ist die Unverträglichkeit, die Unlöslichkeit, die lockere Kopplung und auch inhomogene Verteilung für viele Einsatzgebiete von Nachteil.

Die Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung der Homogenisierung von Perfluoralkylsubstanzen in Polyamidschmelzen.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Mit der vorliegenden Erfindung werden Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanzen und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanzen über eine reaktive Schmelzemodifizierungsreaktion erhalten, in dem die Perfluoralkylkomponente nicht nur als Füllstoff homogen verteilt, sondern größtenteils mit der Polyamidkomponente chemisch gebunden vorliegt. Über das Lösen der Polyamidmatrixkomponente kann die Perfluoralkylkomponente nicht mehr oder nicht mehr vollständig als Feinpulver zurückgewonnen werden.

Durch Einsatz/Verarbeitung von modifizierten Perfluoralkylsubstanzen in dieser Schmelzemodifizierungsreaktion mit Polyamid-Verbindungen sind homogene Compounds direkt herstellbar, in denen nicht wie bekannt die Perfluoralkylkomponente als unlösliche und unverträgliche Zweitkomponente eingelagert ist. Die Perfluoralkylkomponente liegt größtenteils mit dem Polyamid chemisch über Bindungen gekoppelt homogen verteilt vor, was für die Anwendungsgebiete einen wesentlichen Vorteil darstellt. Die Perfluoralkylkomponente kann demzufolge nicht mehr wie bei Gleitlagermaterialien bisher über mechanische Kräfte wie Reibung als Korn aus dem Matrixmaterial herausgerieben oder herausgezogen werden.

Zur Herstellung solcher homogenen Compounds werden modifizierte Perfluoralkylsubstanzen mit Carbonsäure- und/oder Carbonsäurehalogenid- und/oder olefinischen Gruppen als funktionelle Gruppen eingesetzt.

Bevorzugt verwendet werden strahlenchemisch abgebaute und modifizierte Perfluoralkylsubstanzen, wie z.B. das PTFE-Feinpulver, die mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy, vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy hergestellt wurden. Durch die Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluß, werden beim strahlenchemischen Abbau modifizierte Perfluoralkyl-

substanzen erhalten, die vorzugsweise mit Perfluoralkylcarbonsäure- und Perfluorcarbonsäurefluorid-Gruppen modifiziert vorliegen.

Im Verfahren zur Herstellung solcher Compounds werden kommerzielle Schmelz- mischer (Ein- und Doppelschneckenextruder, Planetwalzenextruder, Kneter, Plastifi- ziereinheiten von Spritzgießmaschinen etc.) eingesetzt. Das PTFE-Feinpulver kann entweder zusammen mit der Polyamidsubstanz aufgeschmolzen oder direkt in die Schmelze zugegeben werden. Es werden 0,01 bis 90 Masse-% an strahlenmo- difizierter Perfluoralkylsubstanz, vorzugsweise als PTFE-Feinpulver (bezogen auf die Polyamidkomponente) zudosiert. Als bevorzugte Massenanteile werden 1 bis 70 Masse-% an PTFE-Feinpulver in die Polyamidkomponente eingearbeitet. Die erfin- dungsgemäßen Produkte entstehen überraschenderweise direkt in der Schmelze- modifizierungsreaktion, obwohl nach dem Stand der Technik die an perfluorierte Ketten gebundenen Gruppen eine hohe Inertheit besitzen sollen.

Die reaktive Umsetzung in einer Schmelze wird bei Temperaturen mindestens über dem Schmelzpunkt der Polyamidverbindung(en) und vorzugsweise höher als 200°C durchgeführt wird.

Zur Herstellung eines solchen ernungsgemäßen Compounds werden als Polyamidsubstanz(en) aliphatische und/oder teilaromatische Homo- und/oder Copolyamide und/oder Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyesteretheramide und/oder Polyimidamide und/oder Polyamidamine und/oder Gemische dieser Polyamidverbindung(en) mit weiteren Polymeren und modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) eingesetzt.

Als Polyamidverbindungen werden vorzugsweise Polyamid 6 und/oder Polyamid 6,6 und/oder Polyamid 12 in reiner Form oder als gefüllte und/oder verstärkte Materialien eingesetzt.

Im Gemisch kann/können die Polyamidverbindung(en) mit weiteren Polymeren wie Polyolefin(en) und/oder Polyvinylverbindung(en) und/oder Polykondensat(en) wie Polyestern und Polycarbonaten und/oder Polyadditionsverbindung(en) wie Polyurethane, eingesetzt werden. Dabei können solche Gemische auch als Ausgangsstoff eingesetzt oder während der Compoundierung zugesetzt oder nach der Compoundierung der Schmelze zugesetzt oder in einem Folgeschritt umgesetzt werden.

Ein solcher Folgeschritt wäre beispielsweise das Blenden des oder der gebildeten Compounds aus Polyamidverbindung(en) und Perfluoralkylsubstanz(en) mit weiteren Polymeren vom Polyolefin-Typ und/oder vom Vinyl-Typ und/oder mit Polykondensat(en) und/oder mit Polyadditionsverbindung(en) und/oder die Zumischung von reaktiven Massen in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt.

Die Herstellung von Compounds und Folgeprodukten kann dabei in einem ein- oder mehrstufigen Verfahren erfolgen, wobei der Compound oder ein Folgeprodukt davon während des Verfahrens oder anschließend noch reaktiv umgesetzt werden kann.

Vor und/oder während und/oder nach (d.h. in einem Folgeverarbeitungsschritt) der reaktiven Umsetzung der Polyamidverbindungen mit den Perfluoralkylsubstanz(en) kann eine Zumischung an reaktiven Massen erfolgen, die die Bildung des Compounds nicht negativ beeinflussen. Das Produkt aus dieser Umsetzung kann durch eine weitere, d.h. durch eine zusätzliche reaktive Umsetzung während oder nach der Compoundierung z.B. durch Behandlung mit energiereichen Strahlen zum Finalprodukt weiterverarbeitet werden.

Die so hergestellten Compounds können als Kompaktsubstanz und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente und/oder als Blendkomponente und/oder als Verbundwerkstoff und/oder als Additiv angewandt werden.

Der Einsatz erfolgt dabei in Reinsubstanz oder als Zusatz/Bestandteil in Gleitlagern und/oder in Gleitfilmen und/oder in Gleitfolien und/oder in Gleitlacken und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder in textilen Faden- und/oder Vlies- und/oder anderen textilen Flächengebilden und/oder in Mehrschicht-(folien-)materialien und/oder in Membranen und/oder als Lackadditiv und/oder als Lacksubstanz.

Die erfindungsgemäßen Produkte können auf Grund ihrer Eigenschaften als Thermoplastschmelze und/oder als reaktive Masse oder als Lösung oder aus der Lösung weiterverarbeitet werden.

Als Verfahrensaggregate eignen sich Kneter, Ein- und Zweischneckenextruder sowie Plastifiziereinheiten von Spritzgießmaschinen, d.h. alle kommerziellen Schmelzmischsysteme, die für die Kunststoffverarbeitung/Compoundierung eingesetzt werden.

Das Ergebnis ist für den Fachmann überraschend und mehr als zufriedenstellend. Mit dieser Schmelzmodifizierungsreaktion wird ein polymeres, bisher noch vollkommen unbekanntes Produkt erhalten. Eine solche Schmelzmodifizierungsreaktion mit perfluorierten Substanzen ist in der Fachwelt noch nicht beschrieben worden.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einem Laborkneter (Firma Brabender) werden bei 250°C 40 g PA 6 plastifiziert und in die Schmelze werden 15 g eines mit 1000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers zugegeben. Der Compound wird nach 5 min eliminiert.

Der Compound wird in Ameisensäure gelöst und auf eine Polyamid-6-Oberfläche aufgesprüht. Durch diese Oberflächenmodifizierung werden dünne hydrophobe und oleophobe Schichten mit einer stark erniedrigten Gleitreibungszahl (Senkung der Gleitreibungszahl um 40 %) erhalten. Die Randwinkelmessungen mit einem aufgesetzten Wassertropfen ergeben eine Erhöhung des Randwinkels von 65° (reines PA-6) auf 95° (Compound).

#### Beispiel 2

In einem Laborkneter (Firma Brabender) werden bei 250°C 40 g PA 6 und 15 g eines mit 500 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers gleichzeitig plastifiziert. Der Compound wird nach 5 min eliminiert.

Der Compound wird über Mindermengenspritzgießen zu Prüfkörpern für Gleitreibungsuntersuchungen gespritzt. Die Prüfung der Gleitreibungszahl ergab eine Sen-

kung um 35 %. Die Randwinkelmessungen mit einem aufgesetzten Wassertropfen ergeben eine Erhöhung des Randwinkels von 68° (reines PA-6) auf 90° (Compound).

### Beispiel 3

In einem Zweischnellenextruder (ZSK 30, Firma Werner & Pfleiderer) werden 5 kg/h PA-66 und 1 kg/h eines mit 4000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers bei 280°C extrudiert. Das Produkt wird granuliert und getrocknet.

Der Compound wird über Spritzgießen zu Prüfkörpern für Gleitreibungsuntersuchungen gespritzt. Die Prüfung der Gleitreibungszahl ergab eine Senkung um 45 %.

### Beispiel 4

In einem Zweischnellenextruder (ZSK 30, Firma Werner & Pfleiderer) werden 5 kg/h PA-6 und 5 kg/h eines mit 2000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers bei 265°C extrudiert. Das Produkt wird granuliert und getrocknet.

Der Compound wird über Spritzgießen zu Prüfkörpern für Gleitreibungsuntersuchungen gespritzt. Die Prüfung der Gleitreibungszahl ergab eine Senkung um 65 %. Die Randwinkelmessungen mit einem aufgesetzten Wassertropfen ergeben eine Erhöhung des Randwinkels von 65° (reines PA-6) auf 105° (Compound).

### Beispiel 5

In einem Kneter (Firma Buss AG) werden 5 kg/h PA-6 und 7 kg/h eines mit 2000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers bei 250°C schmelzegemischt. Das Produkt wird granuliert und getrocknet.

Das erhaltene Batch wird in einem zweiten Schritt reaktiv mit maleinsäureanhydrid-gepfropftem Polyethylen im Verhältnis von 10 Masse-% Batch (Compound) und 90 Masse-% Polyethylen geblendet. Nach dem Verspritzen zu Gleitlagern und der strahlenchemischen Vernetzung werden wärmeformstabile Gleitlager erhalten, die eine um 40 % gesenkten Gleitreibungszahl aufwiesen.

### Beispiel 6

In einer Spritzgießmaschine (Firma Engel) werden 5 kg/h PA-6 und 1 kg/h eines mit 4000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers gemeinsam bei 260°C plastifiziert und zu Gleitlagern verspritzt. Die Gleitlager wiesen eine um 45 % gesenkte Gleitreibungszahl auf.

### Beispiel 7

In einem Zweischneckenextruder (ZSK 30, Firma Werner & Pfleiderer) werden 5 kg/h PA-6 und 0,5 kg/h PTFE-Feinpulver bei 260°C extrudiert. Die Schmelze wird on-line zu einer Flachfolie bzw. Gleitfolie extrudiert.

Die Prüfung der Gleitreibungszahl ergab eine Senkung um 45 %. Die Randwinkelmessungen mit einem aufgesetzten Wassertropfen ergeben eine Erhöhung des Randwinkels von 68° (reines PA-6) auf 95° (Flachfolie aus Compound).

### Beispiel 8

In einem Laborkneter (Firma Brabender) werden bei 250°C 30 g PA 6 plastifiziert und in die Schmelze werden 30 g eines mit 1000 kGy strahlenmodifizierten PTFE-Feinpulvers zugegeben. Der Compound wird nach 5 min eliminiert.

Der Compound wird mit PA-6 in einem Verhältnis von 1 : 1 in Ameisensäure gelöst und in einer Konzentration von 15 Masse-% an Polymer eingestellt. Über das Phaseninversionsverfahren wird die Lösung zu Pervaporationsmembran weiterverarbeitet. Die Randwinkelmessungen mit einem aufgesetzten Wassertropfen ergeben eine Erhöhung des Randwinkels von 68° (reines PA-6) auf 90° (Membran aus Compound, dichte Trennschicht), was eine starke Hydrophobierung bedeutet. In der Trennung von Alkohol-Wasser-Gemischen wird bei 30°C eine Erhöhung des Trennfaktors von 120 im Vergleich zu reinen PA-6-Pervaporationsmembranen erreicht.

## Patentansprüche

1. Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanz(en), dadurch gekennzeichnet, daß modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) mit Polyamid-Verbindung(en) in Schmelze über eine reaktive Umsetzung homogenisiert werden.
2. Compounds nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte(n) Perfluoralkylsubstanz(en) funktionelle Gruppen besitzen.
3. Compounds nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte(n) Perfluoralkylsubstanz(en) als funktionelle Gruppen eine oder mehrere Carbonsäuregruppen und/oder eine oder mehrere Carbonsäurehalogenidgruppen und/oder eine oder mehrere Perfluoralkylengruppen besitzen.
4. Compounds nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte(n) Perfluoralkylsubstanz(en) im Compound mit einem Anteil von 0,01 bis 90 Masse-% enthalten sind.
5. Compounds nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte(n) Perfluoralkylsubstanz(en) im Compound mit einem Anteil von 1 bis 70 Masse-% enthalten sind.
6. Verfahren zur Herstellung eines Compounds nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische und/oder teilaromatische Homo- und/oder Copolyamide und/oder Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyesteretheramide und/oder Polyimidamide und/oder Polyamidamine und/oder Gemische dieser Polyamidverbindung(en) mit weiteren Polymeren und modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) ein- oder mehrstufig compoundiert und dabei oder anschließend reaktiv umgesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Polyamidverbindung(en) im Gemisch mit Polyolefin(en) und/oder Polyvinylverbindung(en) und/oder

Polykondensat(en) wie Polyester und Polycarbonaten und/oder Polyadditionsverbindung(en) wie Polyurethane, als Ausgangsstoff eingesetzt oder während der Compoundierung zugesetzt oder nach der Compoundierung der Schmelze zugesetzt oder in einem Folgeschritt mit den Compounds umgesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamidverbindung(en) Polyamid 6 und/oder Polyamid 6,6 und/oder Polyamid 12 in reiner Form oder als gefüllte und/oder verstärkte Materialien eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Compoundierung in einem Ein- und/oder Zweischneckenextruder und/oder einem Kneter und/oder einer Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Umsetzung in einer Schmelze durchgeführt wird, wobei die Umsetzung bei Temperaturen mindestens über dem Schmelzpunkt der Polyamidverbindung(en) und vorzugsweise höher als 200°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder während und/oder nach der reaktiven Umsetzung eine Zumischung an reaktiven Massen realisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine weitere reaktive Umsetzung während oder nach der Compoundierung durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Perfluoralkylsubstanzen strahlenchemisch abgebaute und modifizierte Perfluorcarbone eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Perfluoralkylsubstanzen strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE, bevorzugt als Feinpulver, eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als PTFE ein mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das PTFE in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluß strahlenchemisch abgebaut und modifiziert wird.
17. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Compounds aus Polyamidverbindung(en) und Perfluoralkylsubstanz(en) mit weiteren Polymeren vom Polyolefin-Typ und/oder vom Vinyl-Typ und/oder mit Polykondensat(en) und/oder mit Polyadditionsverbindung(en) direkt während der Compoundierung oder in einem nachfolgenden Verarbeitungsschritt in einer Blendbildung umgesetzt und/oder mit reaktiven Massen gemischt werden.
18. Verwendung von nach Anspruch 6 hergestellten Compounds nach Anspruch 1, die als Kompaktsubstanz und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente und/oder als Blendkomponente und/oder als Verbundwerkstoff und/oder als Additiv angewandt werden.
19. Verwendung nach Anspruch 18 von nach Anspruch 6 hergestellten Compounds nach Anspruch 1, die in Reinsubstanz oder als Zusatz/Bestandteil in Gleitlagern oder in Gleitfilmen oder in Gleitfolien oder in Gleitlacken oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien oder in Formteilen oder in textilen Faden- oder Vlies- oder anderen textilen Flächengebilden oder in Mehrschicht-(folien-)materialien oder in Membranen oder als Lackadditiv oder als Lacksubstanz angewandt werden.
20. Verwendung nach Anspruch 18 von nach Anspruch 6 hergestellten Compounds nach Anspruch 1, die als Thermoplastschmelze und/oder als reaktive Masse und/oder als Lösung und/oder aus der Lösung weiterverarbeitet werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/03303

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 893 478 A (DU PONT) 27 January 1999 (1999-01-27)  claims; examples	1-6, 8-10, 18-20
X	EP 0 626 424 A (DAIKIN IND LTD) 30 November 1994 (1994-11-30) page 9, line 29 - line 44; claims; examples page 27, line 24	1-10, 18-20
X	EP 0 819 734 A (UBE INDUSTRIES) 21 January 1998 (1998-01-21)  page 4, line 1; claims; examples	1,2,4-6, 8-10, 18-20
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 September 1999

Date of mailing of the International search report

24/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/03303

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 17019 A (ELF ATOCHEM ET AL.) 6 June 1996 (1996-06-06)  page 5, line 24 – line 32; claims; tables 1,3 —	1-6, 8-10, 18-20
A	DD 146 716 A (VEB SPRELA-WERKE) 25 February 1981 (1981-02-25) cited in the application claims —	1
A	DD 133 257 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 20 December 1978 (1978-12-20) page 4, line 1 –page 5, paragraph 1 —	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/03303

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0893478	A	27-01-1999	JP	11092658 A	06-04-1999
EP 0626424	A	30-11-1994	DE	69325261 D	15-07-1999
			US	5750626 A	12-05-1998
			EP	0906935 A	07-04-1999
			WO	9413738 A	23-06-1994
EP 0819734	A	21-01-1998	JP	10324801 A	08-12-1998
WO 9617019	A	06-06-1996	JP	8151496 A	11-06-1996
			JP	8209437 A	13-08-1996
			JP	8209438 A	13-08-1996
			JP	8208927 A	13-08-1996
			AU	4176896 A	19-06-1996
DD 146716	A	25-02-1981		NONE	
DD 133257	A	20-12-1978		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/03303

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08L77/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 893 478 A (DU PONT) 27. Januar 1999 (1999-01-27)  Ansprüche; Beispiele	1-6, 8-10, 18-20
X	EP 0 626 424 A (DAIKIN IND LTD) 30. November 1994 (1994-11-30) Seite 9, Zeile 29 – Zeile 44; Ansprüche; Beispiele Seite 27, Zeile 24	1-10, 18-20
X	EP 0 819 734 A (UBE INDUSTRIES) 21. Januar 1998 (1998-01-21)  Seite 4, Zeile 1; Ansprüche; Beispiele	1,2,4-6, 8-10, 18-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderlich bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie eingegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

16. September 1999

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

24/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentanlagen 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PC1/EP 99/03303

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 17019 A (ELF ATOCHEM ET AL.) 6. Juni 1996 (1996-06-06)  Seite 5, Zeile 24 – Zeile 32; Ansprüche; Tabellen 1,3 ---	1-6, 8-10, 18-20
A	DD 146 716 A (VEB SPRELA-WERKE) 25. Februar 1981 (1981-02-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1
A	DD 133 257 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 20. Dezember 1978 (1978-12-20) Seite 4, Zeile 1 -Seite 5, Absatz 1 ---	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03303

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0893478	A	27-01-1999	JP	11092658	A	06-04-1999
EP 0626424	A	30-11-1994	DE	69325261	D	15-07-1999
			US	5750626	A	12-05-1998
			EP	0906935	A	07-04-1999
			WO	9413738	A	23-06-1994
EP 0819734	A	21-01-1998	JP	10324801	A	08-12-1998
WO 9617019	A	06-06-1996	JP	8151496	A	11-06-1996
			JP	8209437	A	13-08-1996
			JP	8209438	A	13-08-1996
			JP	8208927	A	13-08-1996
			AU	4176896	A	19-06-1996
DD 146716	A	25-02-1981		KEINE		
DD 133257	A	20-12-1978		KEINE		

From: MONIKA SLIWOWSKA  
Sent: Fri 1/12/2007 03:56 PM  
Rcvd: Fri 1/12/2007 03:56 PM  
To: Jennifer Smith (jensmith@us.ibm.com)  
CC: ANDREW CALDERON (ANDREW.C)  
BCC: Internet Outgoing Box  
Subject: Debit Notes for December; Our Ref: J391401

---

\*\*\*\*\*  
The information contained in this e-mail message is intended only for the personal and confidential use of the recipient(s) named above. This message may be an attorney-client communication and as such is privileged and confidential. If the reader of this message is not the intended recipient or an agent responsible for delivering it to the intended recipient, you are hereby notified that you have received this document in error and that any review, dissemination, distribution, or copying of this message is strictly prohibited. If you have received this communication in error, please notify us immediately by e-mail, and delete the original message. In rare cases, our spam scanners may eliminate legitimate email from clients unnoticed. Please immediately advise us if you receive an error notification from our server.  
\*\*\*\*\*

Hello Jennifer:

Enclosed please find our debit notes and invoice for the month of December 2006.

Thank you for allowing us to be of service.

Monika Sliwowska  
Assistant to Andrew M. Calderon  
Greenblum and Bernstein P.L.C.

<< J391401.Debit Notes.December.pdf >>